

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

刊行物(7)

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-57396

(43)公開日 平成6年(1994)3月1日

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

片内整理番号

FI

技術表示箇所

C23C 4/04

4/12

(B)20300910272



審査請求 未請求 請求項の数4(全5頁)

(21)出願番号 特願平4-233066

(22)出願日 平成4年(1992)8月7日

(71)出願人 000003137

マツダ株式会社

広島県安芸郡府中町新地3番1号

(72)発明者 浅井 裕史

広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ

株式会社内

(72)発明者 武重 伸秀

広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ

株式会社内

(72)発明者 川戸 康史

広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ

株式会社内

(74)代理人 弁理士 香本 薫

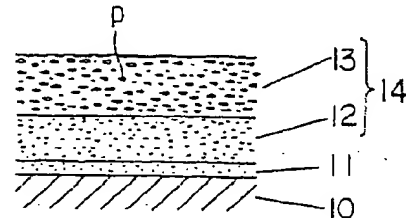
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 断熱溶射層の形成方法

(57)【要約】

【目的】 均一で高い気孔率を持ち断熱性能に優れた断熱溶射層を容易に得ること。さらに、下地層と断熱溶射層の界面の密着性及び耐酸化性を改善すること。

【構成】 基材10上に下地層11を形成し、この上に断熱性に優れたセラミック粉末の緻密な溶射層12を形成し、さらに断熱性に優れたセラミック粉末と所定量のSi₃N₄粉末の混合粉末を溶射し、気孔率の高い溶射層13を形成する。混合粉末中のSi₃N₄粉末がプラズマ溶射過程で高温加熱され、ガス化するため、形成された溶射層13中には多数の気孔が残留し、気孔率が高く断熱性に優れた溶射層となる。一方、溶射層12は緻密であるため、下地層11との密着性がよく、耐酸化性も優れる。



(2)

特開平6-57396

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材上に断熱性に優れたセラミック粉末と所定量の Si_3N_4 粉末の混合粉末を溶射し、気孔率の高い溶射層を形成することを特徴とする断熱溶射層の形成方法。

【請求項2】 基材上に断熱性に優れたセラミック粉末の緻密な溶射層を形成し、この上に断熱性に優れたセラミック粉末と所定量の Si_3N_4 粉末の混合粉末を溶射し、気孔率の高い溶射層を形成することを特徴とする断熱溶射層の形成方法。

【請求項3】 断熱性に優れたセラミック粉末と所定量の Si_3N_4 粉末の混合粉末が造粒粉であることを特徴とする請求項1又は2に記載の断熱溶射層の形成方法。

【請求項4】 断熱性に優れたセラミック粉末は、 ZrO_2 と Y_2O_3 からなることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の断熱溶射層の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、基材の表面に断熱性の優れたセラミック粉末を溶射して、断熱溶射層を形成する方法に関し、特に、エンジンのピストン頂部や排気系部材の内部を断熱するに適した断熱溶射層の形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 エンジン始動時の燃焼室の温度を早期に上昇させるため、ピストン頂部に断熱溶射層を形成したり、同じくエンジン始動時の排気ガス温度の低下を防止し触媒の浄化効率を向上させるため、排気系の部材内面に断熱溶射層を形成することが従来より知られている。

【0003】 かかる断熱溶射層を形成するときは、まず、基材表面に密着性向上のための下地層（たとえば、 Ni-Cr 層）を形成し、次いで、断熱性に優れた ZrO_2 等の粉末をプラズマ溶射する。このようにして形成された溶射層は、周知の通り内部に微細な気孔を有し、その断熱性能は気孔率が高いほど優れている。

【0004】 そして、溶射層の気孔率は、溶射粉末の粒度により調整されており、微細粉末を使用したときは気孔率が低く断熱性に比較的劣る溶射層が形成され、逆に、粗粒の粉末を使用したときは気孔率が高く断熱性に優れた溶射層が形成される。しかし、粗粒の粉末を使用したときは、溶射層内に均一に気孔を分散させることが難しく、しかも、通常10%を超える高い気孔率の溶射層を得ることは困難であった。

【0005】 また、特開昭63-161150号公報には、微細粉末と粗粒の粉末を一定割合で混合し、この混合粉末を粗粒の粉末が完全には溶解しない条件で基材上にプラズマ溶射し、高い気孔率の断熱溶射層を得る方法が記載されている。しかし、この方法は、セラミック粉末の粒度の選定や溶射条件の設定が難しいほか、粗粒の粉末の大部分が溶解しないため粒子同士の密着性が不

分になりやすいという懸点がある。

【0006】 さらに、従来の断熱溶射層においては、断熱性能を高めようとして気孔率を高くするときは、一般的に下地層-断熱溶射層界面の密着性及び耐酸化性の悪化が避けられないという問題点もあった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 上記従来技術の問題点に鑑み、本発明は、均一で高い気孔率を持ち断熱性能に優れた断熱溶射層を容易に得ることを1つの目的とし、さらに、下地層-断熱溶射層界面の密着性及び耐酸化性を改善することを別の目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 そこで、本発明に関わる断熱溶射層の形成方法は、基材上に断熱性に優れたセラミック粉末と所定量の Si_3N_4 粉末の混合粉末を溶射し、気孔率の高い溶射層を形成することを特徴とし、好ましくは、基材上に断熱性に優れたセラミック粉末の緻密な溶射層を形成したうえで、上記気孔率の高い溶射層を形成することを特徴とする。また、本発明においては、断熱性に優れたセラミック粉末と所定量の Si_3N_4 粉末を造粒粉とし、これを溶射することが好ましい。

【0009】 本発明の対象となる断熱性に優れたセラミックとしては、 ZrO_2 又は ZrO_2 を主体とし助剤として Y_2O_3 を含有するセラミックが好適であるが、 Al_2O_3 等、溶射材料として使用される他のセラミックも使用することができる。なお、本発明の方法において、気孔率の高い溶射層又は緻密な溶射層は、基材上に直接形成することもでき、また、たとえば Ni-Cr 層等の下地層を介して形成することもできる。

【0010】

【作用】 まず、本発明は、混合粉末中の Si_3N_4 粉末がプラズマ溶射等による溶射過程で高温加熱され、ガス化する現象を利用したものである。 Si_3N_4 粉末がガス化するため、基材上に形成された溶射層中には多数の気孔が残留し、気孔率が高く断熱性に優れた溶射層を容易に形成することができる。

【0011】 ところで、気孔が均一に分布する溶射層を得るためには、供給される混合粉末の流れの中で均一に Si_3N_4 粉末を分布させる必要があるが、混合粉末の粒度が大きく異なるときなどは、それが困難な場合が多い。また、供給される粉末の粒度が余りに小さいときも、粉末の流れが安定せず、気孔が均一に分布する溶射層を得ることが困難な場合がある。そこで、本発明においては、より均一な気孔分布を得るため混合粉末を造粒粉とし、造粒粉中に均一に Si_3N_4 粉末を分散させることとした。この場合、断熱性に優れたセラミック粉末と Si_3N_4 粉末の粒度には特に制限がなく、たとえば微細な Si_3N_4 粉末を使用したときは、微細な気孔が均一に分布した溶射層を得ることができる。

【0012】 本発明においては、溶射層の気孔率は、基

(3)

特開平6-57396

合粉末における Si_3N_4 粉末の添加量で調整し、その好ましい添加量範囲は5～15重量%である。すなわち、5%未満では気孔形成に十分な効果がなく、15%を超えると気孔が粗大化するとともに連続化しやすくなり、下地層あるいは緻密な溶射層との界面の密着性が悪化するためである。

【0013】 Si_3N_4 粉末を上記範囲内で添加することにより、溶射層の気孔率を約10～25%とすることができ、高い断熱性能を持つ気孔率の高い溶射層を得ることができる。なお、 Si_3N_4 粉末を添加しないときの溶射層の気孔率は、高くても5～10%程度に過ぎない。図2に、1例として、8% Y_2O_3 -92% ZrO_2 の熱伝導率と気孔率のグラフを示すが、本発明で得られる気孔率範囲では熱伝導率が一層小さく、断熱性が優れていることが分かる。

【0014】さらに、本発明において、基材上に断熱性に優れたセラミック粉末の緻密な溶射層を形成したうえで、上記気孔率の高い溶射層を形成するときは、該緻密な溶射層は基材（又は下地層）と界面の密着性に優れ、耐酸化性にも優れているため、全体として、両者の優れた特質を兼ね備えた断熱溶射層を得ることができる。

【0015】

【実施例】以下、本発明の方法を利用して基材上に断熱溶射層を形成する際の、製造工程の1例を図3に示すブロック図を参照して説明する。（1）まず、基材として、鋳鉄（FCD500）を用い、（2）アセトン等の溶剤を使用して洗浄、脱脂、（3）基材表面をショットブラスト。ブラスト材は粒度40～50メッシュのアルミナ粒子で、ブラスト圧4 kg/cm^2 。（4）プラズマ溶射により基材上に30 μm 厚の下地層を形成。溶射材料は、粒径10～45 μm の80Ni-20Cr合金粉末。（5）プラズマ溶射により下地層上に200 μm 厚の緻密な溶射層を形成。溶射材料は、粒径5～35 μm の8% Y_2O_3 -92% ZrO_2 粉末。（6）プラズマ溶射により300 μm 厚の気孔率の高い溶射層を形成。溶射材料は、粒径5 μm 以下の8% Y_2O_3 -92% ZrO_2 粉末に、粒径2 μm 以下の Si_3N_4 粉末を10%配合し、混合造粒した粒径10～45 μm の造粒粉（図4参照）。

【0016】上記工程により形成された断熱溶射層の断面模式図を図1に示す。図1によれば、基材10上に下地層11が形成され、その上に緻密な溶射層12、さらにその上に気孔率の高い溶射層13が形成されている。pで示すのが気孔である。ここに示すように、溶射層1

2の気孔率は小さく、溶射層13の気孔率は Si_3N_4 がガス化して飛散したため高くなっている。本実施例における断熱溶射層14は、緻密な溶射層12と気孔率の高い溶射層13の2層からなるため、断熱効果が高いと同時に、下地層2との密着性がよく、耐酸化性も高いという特性がある。

【0017】比較のため、従来工程の1例を同じブロック図3を参照して説明する。上記実施例と異なる点は、上記（5）及び（6）の工程の代わりに、（7）プラズマ溶射により下地層上に約500 μm の溶射層を形成した点である。使用した8% Y_2O_3 -92% ZrO_2 粉末の粒度も、45～100 μm と大きくなっている。この従来工程により形成された断熱溶射層の断面模式図を図5に示す。下地層11上に断熱溶射層15が形成されているが、その気孔率は上記実施例の溶射層13に比べ十分ではないので断熱性に劣り、逆に上記実施例の溶射層12に比べると気孔率が大きいので、下地層11との密着性及び耐酸化性に劣る。

【0018】

【発明の効果】本発明によれば、基体上に均一で高い気孔率を持ち断熱性に優れた断熱溶射層を容易に得ることができ、さらに、緻密な溶射層を形成したうえで高い気孔率の溶射層を形成したときは、基体又は下地層との密着性及び耐酸化性についても改善された断熱溶射層を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例の工程により形成された断熱溶射層の断面模式図である。

【図2】8% Y_2O_3 -92% ZrO_2 の熱伝導率と気孔率の関係を示す図である。

【図3】基材上に断熱溶射層を形成する工程を示すブロック図である。

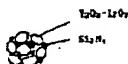
【図4】 Y_2O_3 -92% ZrO_2 粉末と Si_3N_4 粉末からなる造粒粉の模式図である。

【図5】従来例の工程により形成された断熱溶射層の断面模式図である。

【符号の説明】

- 10 基材
- 11 下地層
- 12 緻密な溶射層
- 13 気孔率の高い溶射層
- 14 本発明の断熱溶射層
- 15 従来の断熱溶射層

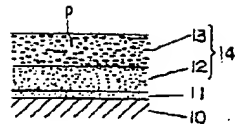
【図4】



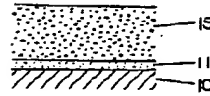
(4)

特開平6-57396

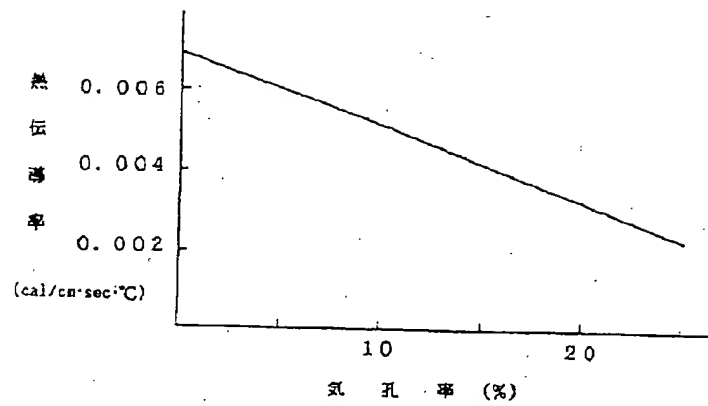
【図1】



【図5】



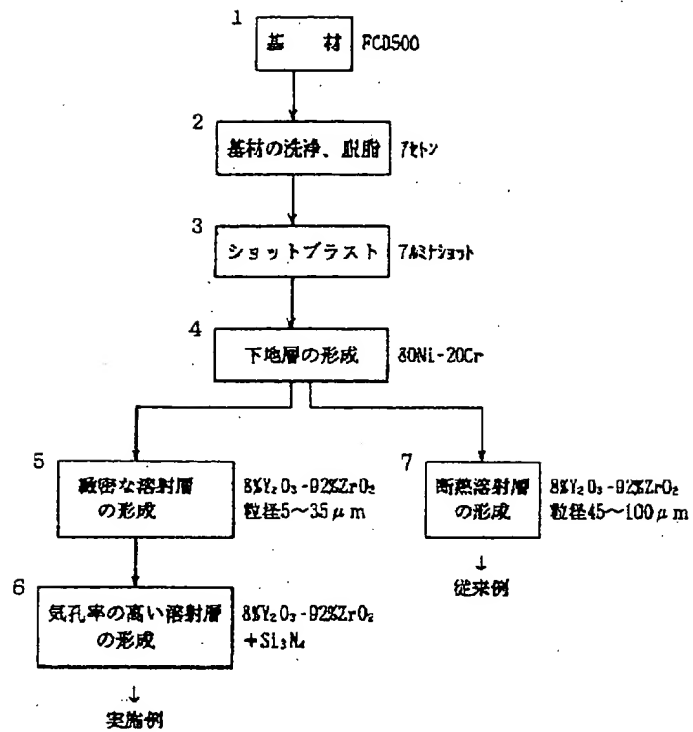
【図2】



(5)

特願平 6-57396

【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 魚崎 靖夫
 広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ
 株式会社内